

KLTN SINGLE CRYSTAL FOR OPTICAL ELEMENT AND OPTICAL ELEMENT**Publication number:** JP9054347**Publication date:** 1997-02-25**Inventor:** FURUKAWA YASUNORI; SATO MASAZUMI; MAKIO SATOSHI; MIYAI TAKESHI; YANAI TETSUO; FUKUDA TSUGUO**Applicant:** HITACHI METALS LTD**Classification:****- International:** G02F1/35; C30B15/00; C30B29/30; G02F1/355; G02F1/37; H01S5/00; G02F1/35; C30B15/00; C30B29/10; H01S5/00; (IPC1-7): G02F1/35; C30B15/00; C30B29/30; G02F1/37; H01S3/18**- European:****Application number:** JP19960082787 19960404**Priority number(s):** JP19960082787 19960404; JP19950137607 19950605**Report a data error here****Abstract of JP9054347**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a signal crystal having the excellent transmissibility of blue light and to stabilize the operation of an SHG element by replacing part of Nb with Ta and parting a basic absorption end from a blue region. **SOLUTION:** This KLTN single crystal for optical elements is expressed by $K_3Li_2(TaxNb_{1-x})_5O_{15}$ ($0 < x < 1$). Further, this KLTN single crystal for optical elements is expressed by $K_3Li_2(TaxNb_{1-x})_5O_{15}$ ($0.01 < x < 1$) and the light transmittance at 400nm is $\geq 60\%$. The KLTN single crystal for optical elements is expressed by $K_3Li_2(TaxNb_{1-x})_5O_{15}$ ($0.01 < x < 4$). The basic absorption end of the KLTN single crystal for optical elements is made smaller than 376nm by adopting such compsns. This single crystal is adequately used as a nonlinear optical crystal for the optical element which generates a higher harmonic wave by passing the exit light from a laser beam source as a basic wave through the nonlinear optical crystal.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-54347

(43) 公開日 平成9年(1997)2月25日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/35	5 0 5		G 0 2 F 1/35	5 0 5
C 3 0 B 15/00			C 3 0 B 15/00	Z
29/30		7202-4G	29/30	C
G 0 2 F 1/37			G 0 2 F 1/37	
H 0 1 S 3/18			H 0 1 S 3/18	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全5頁)				

(21) 出願番号 特願平8-82787

(22) 出願日 平成8年(1996)4月4日

(31) 優先権主張番号 特願平7-137607

(32) 優先日 平7(1995)6月5日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 古川 保典

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 佐藤 正純

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号日立金属株式会社内

(72) 発明者 牧尾 諭

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 大場 充

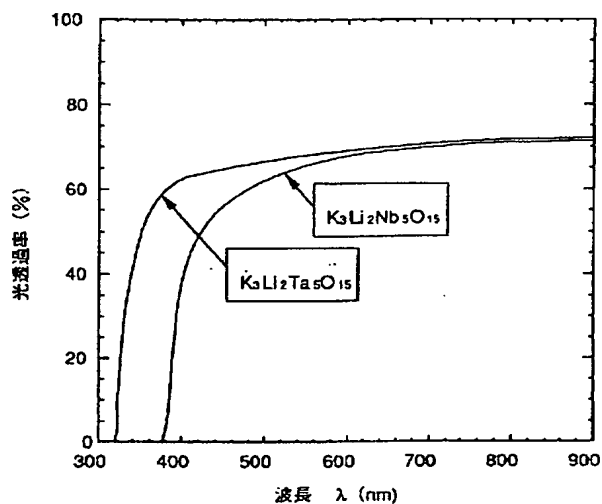
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学素子用KLTN単結晶および光学素子

(57) 【要約】

【課題】 従来のKLTN単結晶の光吸収の問題を解決し、青色光の光透過特性に優れた単結晶を提供し、これを用いたSHG素子を安定に動作するようにする。

【解決手段】 一般式： $K_3Li_2(TaxNb_{1-x})_5O_{15}$ ($0 < x < 1$) で表されることを特徴とする光学素子用KLTN単結晶である。



FP04-0116-00 US
" 0159 "
07.5.15
OA JP

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式： $K_3L_{12}(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ ($0 < x < 1$) で表されることを特徴とする光学素子用 KLTN 単結晶。

【請求項 2】 一般式： $K_3L_{12}(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ ($0.01 < x < 1$) で表され、400nm における光透過率が 60% 以上であることを特徴とする光学素子用 KLTN 単結晶。

【請求項 3】 一般式： $K_3L_{12}(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ ($0.01 < x < 0.4$) で表されることを特徴とする請求項 2 に記載の光学素子用 KLTN 単結晶。

【請求項 4】 基礎吸収端が 376nm より小さいことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の光学素子用 KLTN 単結晶。

【請求項 5】 レーザー光源からの出射光を基本波として非線形光学結晶への通過により高調波を発生する光学素子において、前記非線形光学結晶として請求項 1 乃至 4 項のいずれかに記載の KLTN 単結晶を用いたことを特徴とする光素子。

【請求項 6】 レーザー光源からの出射光を光学結晶へ入射し電気光学効果あるいは音響光学効果により光の強度、位相を制御する光素子において、前記光学結晶として請求項 1 乃至 4 項のいずれかに記載の KLTN 単結晶を用いたことを特徴とする光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー光を使用する情報処理分野あるいは光応用計測制御および通信分野に利用する単結晶に関するものであり、特に光透過特性及び結晶均一性に優れた $K_3L_{12}(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ ($0 < x < 1$) (以下「KLTN 単結晶」という) およびそれを用いた SHG 素子等の光素子に係わる。

【0002】

【従来の技術】 $K_3L_{12}Nb_5O_{15}$ 単結晶 (以下「KLTN 単結晶」という) はタングステンブロンズ構造を持つ負の一軸性結晶で、融点約 1039℃、転移点 (キュリー温度) 約 430℃ の強誘電体結晶である。この単結晶は負の一軸性結晶としての使いやすさや、構造が正方晶のため双晶が発生せず、機械的特性に優れるなどの特徴を持っている。また、350nm 程度の波長範囲まで透明で、結晶中の L の組成比を変えることにより、広い波長範囲 (790~920nm) で位相整合波長が選択できる。そして温度許容幅が大きいという、室温で非臨界位相整合するので、非常に大きな角度許容幅と波長許容幅が得られる。さらに、レーザー光に対する耐損傷性は $LiNbO_3$ 単結晶 (以下「LN 単結晶」という) や $KNbO_3$ 単結晶 (以下「KN 単結晶」という) と比較して一桁以上も大きく、極めて安定であるため、高出力レーザー光源として期待できる。また、光損失も小さく性能指数も KN 単結晶のほぼ 4 倍と見積もられる優れた結

晶である。通常、大気雰囲気中で育成され、白金坩堝を用い、フラックス融液からトップシーディング法でバルク単結晶が、引き下げ法によりファイバー単結晶が育成されている。この後、結晶は加工され第二高調波発生素子 (以下「SHG 素子」という) などに用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし上記の KLTN 単結晶は、その基礎吸収端が約 376nm と現在実用化が進んでいる青色 SHG 光の波長に近く、青色光の吸収係数が大きく、特に可視光領域での光透過率が理想値よりも大幅に小さいために、実際に光素子として実用化されていなかった。本発明は、上述した如き従来の KLTN 単結晶の光吸収の問題を解決すべくなされたものであって、青色光の光透過特性に優れた単結晶を提供し、これを用いた SHG 素子を安定に動作させんとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述したような従来の KLTN 単結晶の光吸収の問題について検討を行った。そこで、まず KLTN 単結晶の波長による光透過率の変化を測定した。この結果を図 1 に示す。ここで光透過率とは、長さ 1cm の単結晶に入射した特定波長の光が反対側に透過する率のことである。 $K_3L_{12}Nb_5O_{15}$ 単結晶は 400nm 付近で光透過率の大幅な減少があることが分かる。そこで次に Nb と同族の Ta を用いた $K_3L_{12}Ta_5O_{15}$ 単結晶 (以下「KLT 単結晶」という) について、同様に波長による光透過率の変化を測定した結果を図 1 に併せて示す。KLT 単結晶は 400nm 付近でも 60% 以上の光透過率を示していることが分かる。しかし、KLT 単結晶は育成温度が高く、しかもフラックス法を用いた育成中に結晶と融液の組成が徐々に変わるために大型単結晶の育成が困難であり、さらに室温では、材料の複屈折性を用いた位相整合条件を満たさないために室温において SHG 光の発生が出来ないという問題があり、実際には使用されていない。そこで、本発明者らは Nb の一部を Ta に置換することにより、基礎吸収端を現在実用化が進んでいる青色領域から遠ざけることにより、光吸収の問題点は解決出来ることを見出し本発明に想到した。

【0005】すなわち本発明は一般式： $K_3L_{12}(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ ($0 < x < 1$) で表されることを特徴とする光学素子用 KLTN 単結晶である。さらに一般式： $K_3L_{12}(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ ($0.01 < x < 1$) で表され、400nm における光透過率が 60% 以上である光学素子用 KLTN 単結晶であり、一般式： $K_3L_{12}(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ ($0.01 < x < 0.4$) で表される光学素子用 KLTN 単結晶である。また、上記の組成とすることにより、光学素子用 KLTN 単結晶の基礎吸収端が 376nm より小さくなる。また

上記の単結晶をレーザー光源からの出射光を基本波として非線形光学結晶への通過により高調波を発生する光学素子において、非線形光学結晶として用いたり、レーザー光源からの出射光を光学結晶へ入射し電気光学効果あるいは音響光学効果により光の強度、位相を制御する光学素子において、前記光学結晶として用いると好適である。

【0006】TaによるNbの置換効果について説明する。Nbの一部をTaで置換すると、図2に示すように基礎吸収端の波長が減少していく。Ta置換が1%未満では置換による波長シフトの効果が少なく、Ta置換量の増加に伴い結晶の屈折率が変化していくが、40%を越えて置換すると室温での位相整合条件を満たさなくなると考えられる。このことからTaの置換量は40%未満であることが良い。好適な置換範囲は1~40%である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

(実施例1) 試料を次の作製法により作成した。まずフ
ラックス融液からトップシーディング法により、 $K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ 単結晶 ($X=0\sim1$) を育成
した。直径50mm深さ50mmの白金坩堝に各組成の
原料粉をいれ抵抗加熱によりこれを溶かし、融液を作
り、その後シード付けを行い、所定の方位に約10日間
で、1cm角の大きさの単結晶を育成した。この時、結
晶の引き上げは速度0.2mm/h、回転速度は30rpm一定とした。育成に用いた原料は純度99.99%
の K_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 Li_2O 、 Ta_2O_5 である。
このようにして $K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ 単結晶
($X=0\sim1$) を準備し、それぞれに対しキュリー温度
以上でアニール処理および単一分域化処理を実施した。
結晶のc軸方向に対向するようにPt電極板を設け、電
気炉内で、結晶温度をキュリー温度より高温に加熱し電
圧を印加して単一分域化処理を行った。その後、それぞ
れの結晶から各稜がa軸方位、c軸方位に平行な5×5
×5mm³の正方形ブロックを切り出し、その各面をコロ
イダルシリカを用いて鏡面研磨し、Ta置換率をいろ
ろと変えた $K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ 単結晶 ($X=0\sim1$) を作成した。

【0008】次に、本発明のTa置換効果について以下
の特性を評価した。この結果の例を図1に示す。 $x=0$
つまりTaを置換しない $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 単結晶は、
400nm付近の広い波長範囲に大きな光吸収があ
る。このため400nm帯の青色SHG光が結晶内で吸
収され結晶の温度が上昇し、位相整合温度条件から外れ
てしまうために青色のSHG発生用基板としては光透過
性は不十分である。一方、 $x=1$ つまりNbの全てをTa
で置換した $K_3Li_2Ta_5O_{15}$ 単結晶は400nmで
の光透過率は60%以上に向上している。さらに図2に

はTaの置換量を変化させた場合の各単結晶の基礎吸収
端の変化の様子を示す。図2から明らかなようにTa置
換量を増やすと基礎吸収端は短波長側に移行していく
ことが判る。100%Taで置換した単結晶はその基礎吸
収端は約60nm短波長側へシフトし、基礎吸収端31
6nmが得られた。Ta置換により波長350~450
nmでの光透過率が向上し、このSHG素子を用いるこ
とにより、基本光として波長が900nm以下の基本波
を用いたSHG素子が実現可能になる。

【0009】(実施例2) 次にファイバー単結晶を以下
の方法により育成した。 $K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ 単結晶 ($X=0\sim1$) の組成の原料を抵抗加熱により
これを溶かし、融液を作成した。抵抗加熱型の育成坩堝
の底部にノズルを設け、ノズル下端に下から種結晶をつ
けて、急温度勾配下で結晶を引き下げた。原料はトップ
シーディング法と同様に調製した。結晶育成温度は約1
000℃、育成速度は約0.6mm/hでa軸およびc
軸方位に育成を行った。ファイバーの直径は約500μ
mとした。得られた結晶は単一分域状態でクラックがな
かった。育成結晶のa面とc面をコロイダルシリカを用
いて鏡面研磨し、Ta置換率をいろいろと変えた $K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ 単結晶 ($X=0\sim1$) を作成
した。

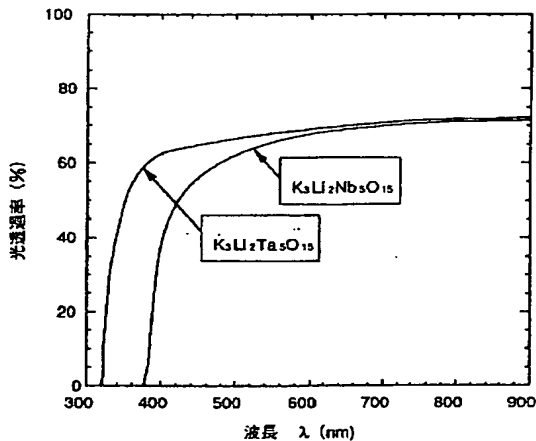
【0010】(実施例3) 図3に入力波長を変化させた
場合のSHG出力を示す。 $K_3Li_2(Ta_{0.1}Nb_{0.9})_5O_{15}$ 単結晶の入力波長を366nm~380nmまで
変化させた場合のSHG出力を示す。比較例としてNb
を全くTaで置換していない $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 単結晶
を同様に入力波長を変化させた場合のSHG出力を図3
に示す。単結晶の組成によってSHG出力の波長は異な
るので、図3ではSHG出力波形のみを比較できるよう
に記載している。図3に示すようにTaで10%置換し
て光学的特性が向上した単結晶では、SHG位相整合は
安定でSHG変換効率従来からのKLN単結晶に比べて約
1.5倍大きく向上することが可能となった。一方、Ta
の置換量を増やしていくと位相整合波長はシフトし、
40%置換した結晶では波長が700~900nmの範
囲の基本波を発生するチタンサファイアレーザーに対し
てSH光の発生はみられなかった。これは、Ta置換量
の増加に伴い結晶の屈折率が変化し室温での位相整合条
件を満たさなくなるためであると考えられる。このこと
からTaの置換量は40%未満であると好適である。

【0011】(実施例4) 図4は本発明の一実施例を説
明するための図である。半導体レーザー1から出射され
た励起ビーム11は集光光学系2により集光され、固体レ
ーザ結晶4を励起する。半導体レーザー1はSDL (Spec
tra Diode Lab.) 社製AlGaInP系半導体レーザーを用い、
出力650mW、発振波長670nmである。また、集
光光学系2は2枚のシリンドリカルレンズと単レンズ
($f=30mm$) を用いた。

【0012】励起される固体レーザ結晶 4 は基本波である第 1 発振波を発生し、曲率ミラーである入射側の第一のレーザミラー 3 と SHG 結晶 6 の出射端面に形成された第 1 の発振波を反射する第二のレーザミラー 7 からなるレーザ共振器で第 1 の発振波である基本波を発生する。レーザ共振器中にはレーザ結晶 4 と波長制御素子 5 と SHG 結晶 6 が配置されている。第一のレーザミラー 3 は半導体レーザからの励起光波長に対して 85% 以上を透過し、基本波波長に対しては反射率 99% 以上の全反射（以下単に HR という；High-Reflection）コーティングを施してある。このとき共振器構造は凹平式共振器であり、第一のレーザミラー 3 の曲率半径は 25 mm、共振器長は 20 mm とした。レーザ結晶 4 には Cr 添加量 1.5 mol% の LiSAF 結晶 ($\phi 3 \times 5$ mm) を用い、結晶端面には励起光波長と基本波波長に対して反射率 2% 以下の無反射（以下単に AR という；Anti-Reflection）コーティングを施してある。SHG 結晶 6 は $3 \times 3 \times 5$ mm の Nb を 10% Ta で置換した $K_3Li_2(Ta_{0.1}Nb_{0.9})_5O_{15}$ 単結晶である。

【0013】単結晶の出射側つまり後方端面には基本波波長に対して反射率 99% 以上の HR コーティングと SHG 波長に対して反射率 1% 以下の AR コーティングを施し、第二のレーザミラー 7 とした。また、単結晶の入射側つまり前方端面には基本波波長に対して反射率 0.2% 以下の AR コーティングを施した。波長制御素子 5 には厚さ 0.5 mm の 1 枚の水晶板からなる複屈折フィルタを用い、光軸に対してプリースター角に配置して光軸の回りを回転させることで波長制御し、SHG 結晶 6 である $K_3Li_2(Ta_{0.1}Nb_{0.9})_5O_{15}$ 単結晶の変

【図 1】



換効率が最大となる基本波の波長に調整することで SHG 出力 10 mW を得た。さらに、第一のレーザミラー 3、レーザ結晶 4 と波長制御素子 5 を同一の構造部材 8 に設置し、SHG 結晶 6 は構造部材 9 に設置し、それらを温度制御素子であるペルチェ素子 10 上に固定して、共振器全体を温度制御した。

【0014】

【発明の効果】本発明によりはじめて波長 400 nm 帯の青色波長帯での光透過特性および基礎吸収端特性に優れた KL TN 単結晶を得ることができた。これにより 400 nm 帯の短波長光を用いる光素子用に KL TN 単結晶を用いることができ、KL TN 単結晶の持つ大きな非線形光学定数を生かした光素子の安定性と高出力化の特性向上ができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】各種 $K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ 単結晶の光透過特性を測定した図である。

【図 2】 $K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ 単結晶の基礎吸収端特性を示す図である。

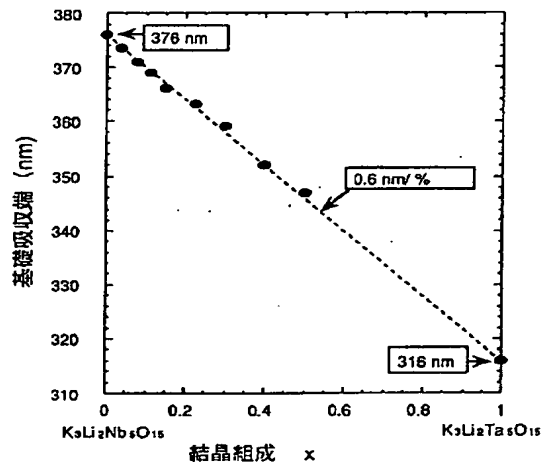
【図 3】 $K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ 単結晶を用いた SHG 出力を示す図である。

【図 4】本発明の一実施例を説明するための図である。

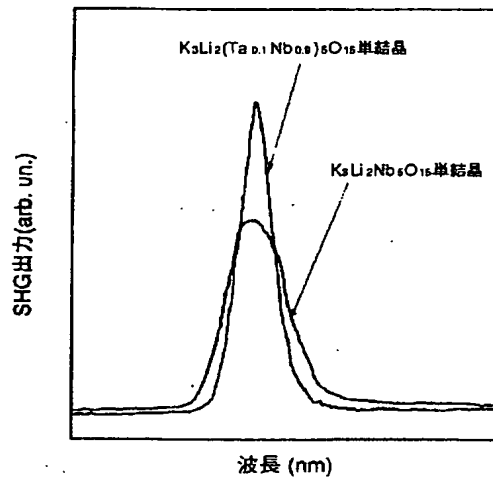
【符号の説明】

1 半導体レーザ、2 集光光学系、3 第一のレーザミラー、4 レーザ結晶、5 波長制御素子、6 SHG 結晶、7 第二のレーザミラー、8 構造部材、9 構造部材、10 温度制御素子、11 励起ビーム、12 SHG 光。

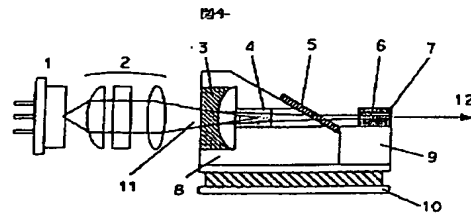
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 宮井 剛
東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 2 号日立
金属株式会社内

(72)発明者 谷内 哲夫
宮城県仙台市片平 2 丁目 1 番地 1 号東北大
学金属材料研究所内

(72)発明者 福田 承生
宮城県仙台市片平 2 丁目 1 番地 1 号東北大
学金属材料研究所内